

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/009204 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 3/32, 3/14,  
C07C 7/04, C07B 41/00, C07D 301/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008043

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Juli 2003 (23.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 33 387.4 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

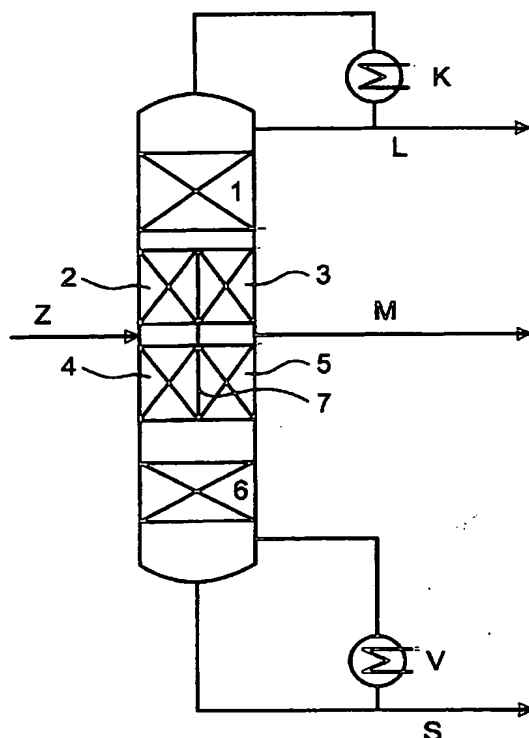
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter  
[DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim  
(DE); GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn  
33, 67169 Kallstadt (DE); TELES, Joaquim, Hen-  
rique [PT/DE]; Reiherstr. 29a, 67166 Otterstadt (DE);  
RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526  
Ladenburg (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck-Bösl-  
Hörschler-Wichmann-Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY OPERATED PURE DISTILLATION OF OXIRANES, ESPECIALLY PROPYLENE OXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICH BETRIEBENEN REINDESTILLATION VON OXIRANEN, SPEZIELL VON PROPYLENOXID



(57) Abstract: The invention relates to a continuously operated method for pure distillation of oxirane arising during oxirane synthesis by reacting hydroperoxide with an organic compound, characterised in that the raw oxirane is separated in a separating wall column in a light, medium and high boiler fraction and removed as a medium boiler at a concentration of at least 99.9 % by lateral extraction.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohoxiran in einer Trennwandkolonne in eine Leicht-, Mittel- und Hochsiederfraktion aufgetrennt und als Mittelsieder in einer Konzentration von mindestens 99,9 % am Seitenabzug entnommen wird.



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Reindestillation von Oxiranen,  
speziell von Propylenoxid**

---

5

Die Erfindung betrifft ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans. Das dabei anfallende Rohprodukt wird in einer Trennwandkolonne in eine

10 Leicht-, Mittel- und Hochsiederfraktion aufgetrennt und das Oxiran als Mittelsieder an der Seitenabzugsstelle der Kolonne entnommen. Insbesondere betrifft die Erfindung die kontinuierlich betriebene Reindestillation von Propylenoxid aus der Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid.

15 Nach den gängigen Verfahren des Standes der Technik können Oxirane durch Umsetzung geeigneter organischer Verbindungen mit Hydroperoxiden in einstufigen oder mehrstufigen Umsetzungen hergestellt werden.

Im Vergleich zum einstufigen Verfahren kann in mehrstufigen Verfahren der

20 Überschuss an umzusetzender organischer Verbindung relativ klein gehalten werden. Dadurch wird die Selektivität bezüglich der Oxiranbildung erhöht.

Beispielsweise sieht das in der WO 00/07965 beschriebene mehrstufige Verfahren vor, dass die Umsetzung der organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid

25 wenigstens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:

- (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- 30 (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,

(iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

Demgemäss findet die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in mindestens zwei Stufen (i) und (iii) statt, wobei das in Stufe (ii) abgetrennte Hydroperoxid erneut in die Reaktion eingesetzt wird.

Vorzugsweise erfolgen dabei die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) in zwei getrennten Reaktoren, vorzugsweise Festbettreaktoren, wobei vorzugsweise die Umsetzung der Stufe (i) in einem isothermen und die Umsetzung der Stufe (iii) in einem adiabatischen Reaktor stattfindet.

Allgemein kann dieses Verfahren zur Umsetzung von Alkenen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen verwendet werden. Vorzugsweise wird bei dieser Sequenz als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet sowie die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht.

Wegen der hohen Selektivität der Reaktion wird diese Herstellmethode auch als koppelproduktfreie Oxiransynthese bezeichnet.

20

Insbesondere kann obiges Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propylen und Wasserstoffperoxid verwendet werden. Hierbei erreicht der Wasserstoffperoxid-Umsatz in Stufe (i) ca. 85 % bis 90 % und in Stufe (iii) ca. 95 % bezogen auf Stufe (ii). In der Summe kann über beide Stufen ein Wasserstoffperoxidumsatz von ca. 99 % bei einer Propylenoxid-Selektivität von ca. 94 - 95 % erreicht werden.

Das bei dieser Oxiransynthese und der Aufarbeitung erhaltene rohe Oxiran enthält noch Verunreinigungen. Es fällt im Allgemeinen in einer Konzentration von ca. 95 bis 99 % an. Um als Ausgangsprodukt für spezielle organische Synthesen geeignet zu sein, z. B. bei der Polyurethanherstellung, ist häufig eine höhere Kon-

30

zentration von mindestens 99,9 % erforderlich. Es muss somit einem Reinigungsschritt unterzogen werden.

Die nach dem Stand der Technik durchgeführte Reindestillation erfolgt in konventionellen Kolonnen mit Seitenabzug oder Kolonnen in Reihenschaltung. Hierzu ist  
5 ein relativ hoher apparativer und energetischer Aufwand notwendig, da das Oxiran bis zur vorstehend genannten hohen Reinheit mehrmals destilliert werden muss.

10 Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Reindestillation der bei der Umsetzung von geeigneten organischen Verbindungen mit Hydroperoxiden entstehenden Oxirane zu optimieren, insbesondere im Sinne des Energieverbrauchs und der thermischen Belastung. Insbesondere sollte ein kontinuierlich zu betreibendes Verfahren zur Verfügung gestellt werden, welches erlaubt, die vorzugsweise  
15 durch mehrstufige Umsetzung erhaltenen Oxirane bei möglichst geringem apparativen und energetischen Aufwand durch Reindestillation in hoher Reinheit zu gewinnen.

Diese Aufgabe konnte durch ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Oxiransynthese durch  
20 Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans mittels einer Trennwandkolonne gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur  
25 Reindestillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohoxiran in einer Trennwandkolonne in eine Leicht-, Mittel- und Hochsiederfraktion aufgetrennt und als Mittelsieder am Seitenabzug entnommen wird.

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Oxiran in hoher Reinheit von vorzugsweise mindestens 99,9 % unter schonenden Destillationsbedingungen ge-

- wonnen werden. Es kann von Verunreinigungen unter geringer thermischer Belastung abgetrennt werden, da aufgrund der einmaligen Verdampfung nur kurze Verweilzeiten in der Trennwandkolonne notwendig sind. Dies ist für die Destillation der hoch reaktiven und thermisch labilen Oxirane außerordentlich vorteilhaft.
- 5 Im Vergleich zu den beim Stand der Technik geschilderten Destillationsverfahren führt deshalb das neue erfindungsgemäße Verfahren zu einem reduzierten apparativen und energetischen Aufwand bei gleichzeitig verbesserter Produktqualität. Für die industrielle Anwendung ist dies außerordentlich vorteilhaft.
- 10 Vorzugsweise wird das Verfahren zur Destillation von Propylenoxid eingesetzt, das durch mehrstufige Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid hergestellt wird.

- Destillationskolonnen mit Seitenabzügen und Trennwand, im Folgenden auch als
- 15 Trennwandkolonnen bezeichnet, sind bereits bekannt. Sie stellen eine Weiterentwicklung von Destillationskolonnen dar, die nur den Seitenabzug, jedoch keine Trennwand besitzen. Die Anwendungsmöglichkeit des zuletzt genannten konventionellen Kolonnentyps ist aber eingeschränkt, weil die an den Seitenabzugsstellen entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenabnahmen im Verstär-
- 20 kungsteil der Kolonne, die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt werden sollen. Bei Seitenabnahmen im Abtriebsteil der Kolonne, die meist dampfförmig erfolgen, weist das Seitenprodukt noch Hochsiederanteile auf. Die Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle
- 25 begrenzt, in denen verunreinigte Seitenprodukte zulässig sind.

- Beim Einbau einer Trennwand in eine solche Kolonne kann die Trennwirkung verbessert werden. Damit ist es möglich, Seitenprodukte in reiner Form zu entnehmen. Im mittleren Bereich oberhalb und unterhalb der Zulaufstelle und der
- 30 Seitenentnahmestelle ist eine Trennwand angebracht, wobei diese fest verschweißt oder auch nur gesteckt werden kann. Sie dichtet den Entnahmeteil gegenüber dem Zulaufteil ab und unterbindet in diesem Kolonnenteil eine Quervermischung von

Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den gesamten Kolonnenquerschnitt. Hierdurch verringert sich bei der Auftrennung von Vielstoffgemischen, deren Komponenten ähnliche Siedepunkte besitzen, die Zahl der insgesamt benötigten Destillationskolonnen.

5

Dieser Kolonnentyp wurde beispielsweise zur Trennung einer Komponentenvorlage aus Methan, Ethan, Propan und Butan verwendet (US 2,471,134), zur Trennung eines Gemisches von Benzol, Toluol und Xylol (US 4,230,533) sowie zur Trennung eines Gemisches aus n-Hexan, n-Heptan und n-Octan (EP 0 122 367).

10

Auch zur Trennung azeotrop siedender Mischungen können Trennwandkolonnen erfolgreich eingesetzt werden (EP 0 133 510).

15

Schließlich sind auch Trennwandkolonnen bekannt, in denen chemische Reaktionen unter gleichzeitiger Destillation der Produkte durchgeführt werden können. Als Beispiele werden Veresterungen, Umesterungen, Verseifungen sowie Acetalisierungen genannt (EP 0 126 288).

20

In Figur 1 ist schematisch die Reindestillation des bei der Oxiransynthese entstehenden Oxirans in einer Trennwandkolonne dargestellt. Dabei wird das aus der Oxiransynthese stammende Rohoxiran über den Zulauf Z in die Kolonne eingebracht. In der Kolonne wird besagtes Rohoxiran aufgetrennt in eine Fraktion, die die Leichtsieder L enthält, beispielsweise Zersetzungs- und Spaltprodukte wie Acetaldehyd und Methylformiat, und in eine Hochsiederfraktion S, die beispielsweise Lösungsmittel und Wasser enthält. Das hochreine Oxiran wird am Seitenabzug für Mittelsieder M entnommen.

25

Zur Entnahme an der Seitenentnahmestelle eignen sich sowohl innenliegende als auch außerhalb der Kolonne angeordnete Auffangräume, in denen die Flüssigkeit oder kondensierender Dampf gesammelt werden kann.

30

Vorzugsweise werden zur Oxiransynthese das in der WO 00/07965 beschriebene Verfahren sowie die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens verwendet. Die Vorrichtung besteht aus einem isothermen Festbettreaktor, einer Abtrennvorrichtung und einem adiabatischen Festbettreaktor.

5

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren zur vorzugsweise kontinuierlichen Reindestillation eines Oxirans geeignet, das hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend wenigstens die Schritte (i) bis (iii) wie vorstehend definiert.

- 10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können übliche Trennwandkolonnen mit einem oder zwei Seitenabzügen, etwa wie sie beim Stand der Technik genannt sind, verwendet werden.

15 Eine solche Trennwandkolonne besitzt vorzugsweise 30 bis 120, besonders bevorzugt 45 bis 100 theoretische Trennstufen. Mit dieser Ausführung kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig durchgeführt werden.

Dabei weisen der obere gemeinsame Teilbereich 1 des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30  
20 %, der Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 4 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, und der gemeinsame untere Teilbereich 6 des Zulauf- und Entnahmeteils der Kolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf.

30 Vorzugsweise beträgt die Summe der Zahl der theoretischen Trennstufen der Teilbereiche 2 und 4 im Zulaufteil 80 bis 110 %, besonders bevorzugt 90 bis 100 % der Summe der Zahl der Trennstufen der Teilbereiche 3 und 5 im Entnahmeteil.



Gleichfalls günstig ist es, die Zulaufstelle, über die der Zulauf Z in die Kolonne eingespeist wird, und die Seitenabzugsstelle, über die das Oxiran als Mittelsieder entnommen wird, hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennstufen auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne anzuordnen. Vorzugsweise ist die Zulaufstelle  
5 um 1 bis 8, besonders bevorzugt um 3 bis 5 theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet als die Seitenabzugsstelle.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne kann vorzugsweise sowohl als Packungskolonne mit Füllkörpern oder geordneten Pa-  
10 ckungen als auch als Bodenkolonne ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bevorzugt etwa 250 bis 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

15 Vorzugsweise wird bei vorstehend genannter Ausführung der Kolonne der durch die Trennwand unterteilte Teilbereich der Kolonne, bestehend aus dem Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils, dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils, dem Abtriebsteil 4 des Zulaufteils und dem Verstärkungsteil 5 oder Teilen davon, mit  
20 geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt. Die Trennwand kann in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgeführt werden.

Das Rohoxiran wird nun in Form des Zulaufstroms, der bezüglich des Oxirans Leicht- und Hochsieder enthält, über den Zulauf Z kontinuierlich in die Kolonne  
25 eingebracht. Dieser Zulaufstrom ist im Allgemeinen flüssig. Es kann jedoch von Vorteil sein, den Zulaufstrom einer Vorverdampfung zu unterziehen, und anschließend zweiphasig, d. h. gasförmig und flüssig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes der Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich besonders dann an, wenn der Zulaufstrom größere Mengen an Leicht-  
30 siedern enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der Kolonne wesentlich entlastet werden.

Zweckmäßigerweise wird der Zulaufstrom mittels einer Pumpe oder über eine statische Zulaufhöhe von mindestens 1 m mengengeregt in den Zulaufteil aufgegeben. Vorzugsweise erfolgt diese Zugabe über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandregelung des Auffangraumes des Zulaufteils.

5 Dabei wird die Regelung so eingestellt, dass die auf das Verstärkungsteil 2 aufgebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann. Es hat sich gezeigt, dass eine derartige Vorgehensweise zur Kompensation von störenden Schwankungen bezüglich der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration wichtig ist.

10

Ähnlich wichtig ist, dass die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils durch eine Regelung so eingestellt wird, dass die auf den Teilbereich 5 aufgebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des

15 Normalwertes sinken kann.

Die Einhaltung dieser Voraussetzungen muss durch entsprechende Regelvorschriften sichergestellt werden.

20 Regelungsmechanismen zum Betreiben von Trennwandkolonnen wurden beispielsweise beschrieben in Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92-98, Chem.-Ing.-Technol. 61 (1989) Nr. 1, 16-25, Gas Separation and Purification 4 (1990) 109-114, Process Engineering 2 (1993) 33-34, Trans IChemE 72 (1994) Part A 639-644, Chemical Engineering 7 (1997) 72-76. Die bei diesem Stand der Technik

25 angegebenen Regelungsmechanismen können auch für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet bzw. auf dieses übertragen werden.

Für die kontinuierlich betriebene Reindestillation des Oxirans hat sich nachfolgend beschriebenes Regelungsprinzip als besonders günstig erwiesen. Es ist in der

30 Lage, Lastschwankungen gut zu verkraften. Vorzugsweise erfolgt somit die Destillatentnahme temperaturgeregt.

Im oberen Kolonnenteil 1 ist eine Temperaturregelung vorgesehen, die als Stellgröße die Ablaufmenge, das Rücklaufverhältnis oder bevorzugt die Rücklaufmenge nutzt. Dabei befindet sich die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um 3 bis 8, besonders bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne.

Durch eine geeignete Temperatureinstellung wird dann die aus dem Kolonnenteil 1 ablaufende Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand so aufgeteilt, dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms zum Zulaufteil zu dem zum Entnahmeteil vorzugsweise 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6, beträgt.

Vorzugsweise wird bei dieser Methode die ablaufende Flüssigkeit in einem in oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt, woraus sie dann kontinuierlich in die Kolonne eingespeist wird. Dieser Auffangraum kann somit die Aufgabe einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglicht. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit zunächst in Sammler gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

20

Der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand 7 wird durch die Wahl und/oder Dimensionierung der Trenneinbauten und/oder den Einbau druckmindernder Vorrichtungen, beispielsweise von Blenden, so eingestellt, dass das Verhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zu dem des Entnahmeteils vorzugsweise 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1, beträgt.

25

Beim vorstehend genannten Regelprinzip ist des weiteren eine Temperaturregelung im unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6 vorgesehen, die als Stellgröße die Sumpfantnahmemenge nutzt. Somit kann die Entnahme des Sumpfprodukts temperaturgeregelt erfolgen. Dabei ist die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um 3 bis 6, besonders bevorzugt 4 bis 6 theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet.

30

Zusätzlich kann die genannte Standregelung am Kolonnenteil 6 und damit für den Kolonnensumpf als Stellgröße für die Seitenentnahmemenge genutzt werden. Hierzu wird als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Verdampfer verwendet.

- 5 Als Stellgröße der Heizleistung kann auch der Differenzdruck über die Kolonne genutzt werden. Günstigerweise wird die Destillation bei einem Kopfdruck zwischen 1 und 10 bar, bevorzugt zwischen 2 und 5 bar, durchgeführt. Dementsprechend wird zur Einhaltung dieses Druckbereiches die Heizleistung des Verdampfers am Kolonnenboden gewählt.

10

Die Destillation findet dann vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 35 bis 110 °C, besonders bevorzugt 45 bis 90 °C statt. Die Destillationstemperatur wird dabei am Seitenabzug gemessen.

- 15 Für die Destillation von Rohpropylenoxid hat sich auch insbesondere ein Druck von ca. 3 bar und eine Temperatur am Seitenabzug von ca. 60 °C bewährt, wobei ein hochreines Propylenoxid erhalten wird.

- 20 Um die Trennwandkolonne störungsfrei betreiben zu können, werden die vorstehend genannten Regelmechanismen zumeist in Kombination angewendet.

- Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, Mittelsieder- und Hochsiederfraktion existieren üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leichtsiedern und Hochsiedern in der Mittelfraktion.
- 25 Hierbei werden entweder einzelne, für das Trennproblem kritische Komponenten, sogenannte Schlüsselkomponenten, oder die Summe von mehreren Schlüsselkomponenten spezifiziert.

- Die Einhaltung der Spezifikation für die Hochsieder in der Mittelsiederfraktion
- 30 wird vorzugsweise über das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeitsmenge am oberen Ende der Trennwand geregelt. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Hochsiederfrakti-

on in der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% des Wertes ausmacht, der im Seitenabzug erzielt werden soll. Die Flüssigkeitsaufteilung kann dann so eingestellt werden, dass bei höheren Gehalten an Schlüsselkomponenten der Hochsiederfraktion mehr und bei niedrigeren Gehalten an Schlüsselkomponenten weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird.

Entsprechend wird die Spezifikation für die Leichtsieder in der Mittelsiederfraktion durch die Heizleistung geregelt. Hierbei wird die Heizleistung im Verdampfer so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% des Wertes ausmacht, der im Seitenabzugsprodukt erzielt werden soll. Somit wird die Heizleistung dahingehend eingestellt, dass bei höherem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

Die Konzentration von Leicht- und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion kann nach üblichen Analysemethoden ermittelt werden. Beispielsweise kann zur Detektion Infrarot-Spektroskopie verwendet werden, wobei die im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen an Hand ihrer charakteristischen Absorptionen identifiziert werden. Diese Messungen können inline direkt in der Kolonne vorgenommen werden. Bevorzugt werden jedoch gaschromatographische Methoden verwendet. Hierbei ist dann vorgesehen, dass das obere und untere Ende der Trennwand Probeentnahmemöglichkeiten aufweisen. Somit können aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann dann auf die entsprechenden Regelmechanismen zurückgegriffen werden.

30

In einer speziellen Ausführung der Trennwandkolonne ist es auch möglich, Zulaufteil und Entnahmeteil, die durch die Trennwand 7 voneinander separiert sind,

nicht in einer Kolonne zu vereinen, sondern räumlich voneinander zu trennen. Somit kann in dieser speziellen Ausführung die Trennwandkolonne auch aus mindestens zwei voneinander räumlich getrennten Kolonnen bestehen, die dann aber miteinander thermisch gekoppelt sein müssen. Solche thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen tauschen miteinander Dampf und Flüssigkeit aus, wobei die Energiezufuhr aber nur über eine Kolonne erfolgt. Diese spezielle Ausführung bietet den Vorteil, dass die thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen auch unter verschiedenen Drücken betrieben werden können, wobei eine noch bessere Einstellung des zur Destillation erforderlichen Temperaturniveaus möglich sein kann als bei der herkömmlichen Trennwandkolonne.

Beispiele für Trennwandkolonnen in der speziellen Ausführung der thermisch gekoppelten Kolonnen sind schematisch in Figur 2 und 3 dargestellt.

Figur 2 zeigt dabei eine Variante, in der die Energiezufuhr über den Verdampfer V der Kolonne erfolgt, die der Kolonne, die den Zulauf Z besitzt, über den das Rohoxiran eingespeist wird, nachgeschaltet ist. Dabei wird das Rohoxiran in der ersten Kolonne zunächst in eine Leicht- und Hochsiedersiederfraktion, die auch Mittelsieder enthält, aufgetrennt. Die resultierenden Fraktionen werden anschließend in die zweite Kolonne überführt, wobei die die Mittelsieder enthaltende Leichtsiederfraktion am oberen Ende und die die Mittelsieder enthaltende Hochsiederfraktion am unteren Ende der zweiten Kolonne eingespeist werden. Die Leichtsieder L werden über den Kopf der Kolonne abdestilliert und über den Kondensator K kondensiert. Die Hochsieder S werden mit dem Sumpf der Kolonne erhalten. Aus dem Seitenabzug für Mittelsieder M kann das hochreine Propylenoxid entnommen werden. Über d und f können beide Kolonnen Dampf und Flüssigkeit austauschen.

Figur 3 zeigt eine weitere Variante thermisch gekoppelter Kolonnen. In dieser Ausführungsform erfolgt die Energiezufuhr über den Verdampfer V der Kolonne, in die auch das Rohoxiran über den Zulauf Z eingespeist wird. Über den Kopf dieser Kolonne werden die Leichtsieder L abdestilliert und mit Hilfe des Kondensators K kondensiert. Die Hochsieder S werden mit dem Sumpf der Kolonne erhalten. Aus dem Seitenabzug für Mittelsieder M kann das hochreine Propylenoxid entnommen werden. Über d und f können beide Kolonnen Dampf und Flüssigkeit austauschen.

sators K kondensiert. Mit dem Sumpf werden die Hochsieder S erhalten. Mit Mittelsieder angereicherte Leichtsieder L werden nun in den oberen Teil der nachgeschalteten Kolonne überführt, mit Mittelsieder angereicherte Hochsieder S in den unteren Teil der nachgeschalteten Kolonne. Aus dem Seitenabzug für Mittelsieder M kann das hochreine Propylenoxid entnommen werden. Über d und f können beide Kolonnen Dampf und Flüssigkeit austauschen.

Auch die Kolonnen nach Fig. 2 und 3 können als Packungskolonnen mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonnen ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bevorzugt etwa 250 bis 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

Es ist ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens, Oxirane zu erhalten, in denen keine Verunreinigung in einer Konzentration von über 0,1 % vorliegt oder in denen die Summe aller Verunreinigungen nicht größer als 0,1 % ist. Insbesondere sollen Oxirane mit einer Reinheit von vorzugsweise mindestens 99,9 %, besonders bevorzugt jedoch mindestens 99,99 % erhalten werden. Die %-Angaben beziehen sich auf das Gewicht, wobei die Summe aus Oxiran und darin enthaltenen weiteren Komponenten 100 % beträgt.

Betrifft das erfindungsgemäße Verfahren die Reindestillation von Propylenoxid, so soll dieses in einer Reinheit von vorzugsweise mindestens 99,99 Gew.-% erhalten werden. Im Produkt soll dann die Konzentration der Schlüsselkomponenten in den Leichtsiedern (z. B. Acetaldehyd, Methylformiat) und der Schlüsselkomponenten in den Hochsiedern (z. B. Methanol, Wasser, Propylenglykol) vorzugsweise unter 0,01 Gew.-% liegen, wobei die Gesamtsumme 100 Gew.-% ergibt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Reindestillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Oxiransynthese entstehenden Oxirans

in einer Trennwandkolonne können für die Oxiransynthese die aus dem Stand der Technik bekannten Edukte verwendet werden.

Bevorzugt werden organische Verbindungen umgesetzt, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

Ethen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Ioeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Bevorzugt werden Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen und Buten umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propen umgesetzt.

Als Hydroperoxid können die bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Bevorzugt wird als Hydroperoxid für die Oxiransynthese Wasserstoffperoxid eingesetzt, wobei auch eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet werden kann.



Zur Herstellung von Wasserstoffperoxid kann dabei beispielsweise auf das Anthrachinonverfahren zurückgegriffen werden, nach dem praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids hergestellt wird. Dieses Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

- 10 Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

Für die Oxiransynthese aus dem Hydroperoxid und der organischen Verbindung können zur größeren Effizienz der Umsetzung auch ein oder mehrere geeignete Katalysatoren zugesetzt werden, wobei wiederum heterogene Katalysatoren bevorzugt eingesetzt werden.

Es sind alle heterogenen Katalysatoren denkbar, die für die jeweilige Umsetzung geeignet sind. Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. einen Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-haltigen Zeolith umfassen.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

Als besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Ganz besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titanenthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  $\beta$ -Zeolith isomorphen Gerüststruktur.

Insbesondere ist es günstig, einen heterogenen Katalysator, der das titanhaltige Sili- kalit TS-1 umfasst, zu verwenden.

Dabei ist es auch möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu verwenden. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische Material umfasst. Dabei können

zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.

5 Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30  
10 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben.

15 Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.

Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8  
25 beschrieben. Ferner können die dort bezüglich des Standes der Technik angegebenen Regenerierungsverfahren eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel können vorzugsweise alle Lösungsmittel verwendet werden, die die in die Oxiransynthese eingesetzten Edukte ganz oder wenigstens teilweise lösen.  
30 Beispiele für Lösungsmittel sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Amide, Sulfoxide und Ketone sowie Alkohole. Die Lösungsmittel können dabei auch in Form von Mischungen eingesetzt werden. Be-

vorzugt werden Alkohole eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Methanol als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

5 Als Reaktoren für die Oxiran-Synthese können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist für die Oxiran-Synthese ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, beispielsweise eine Rührkesselkaskade einzusetzen.

10 Bevorzugt werden für die Oxiran-Synthese als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettrohrreaktoren eingesetzt.

Insbesondere wird für vorstehend beschriebene und bevorzugt verwendete Oxiransynthese als Reaktor für die Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor und für die Stufe  
15 (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor verwendet.

Es ist möglich, auch mehrere organische Verbindungen mit dem Hydroperoxid umzusetzen. Ebenso ist es denkbar, zur Umsetzung mehrere Hydroperoxide zu verwenden. Werden beispielsweise zwei organische Verbindungen und/oder mehrere  
20 Hydroperoxide miteinander in den jeweiligen Stufen umgesetzt, so können in den Mischungen verschiedenartige Produkte, die aus den Umsetzungen resultieren, vorliegen. Jedoch können auch solche Mischungen aus zwei verschiedenen Oxiranen mit gutem Erfolg nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung einer Trennwandkolonne mit zwei flüssigen Seitenabzügen abgetrennt werden, sofern die  
25 Siedepunkte nicht zu nahe beieinander liegen.

Eine Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen ist in Figur 4 skizziert. Dabei werden aus den übereinander liegenden Seitenabzügen das niedriger siedende Oxiran an der oberen Seitenabzugsstelle M1 und das höher siedende Oxiran an der unteren  
30 Seitenabzugsstelle M2 entnommen. Bei dieser Anordnung weist der Bereich der thermischen Kopplung 8 vorzugsweise fünf bis fünfzig, besonders bevorzugt fünf-

zehn bis dreißig Prozent der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf.

5 In einer bevorzugten Ausführung der Oxiransynthese wird als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet und die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht. Weiter bevorzugt ist dann auch, dass als organische Verbindung Propylen eingesetzt wird und das Oxiran Propylenoxid ist. Somit betrifft in einer besonders bevorzugten Ausführung das erfindungsgemäße Verfahren die kontinuierlich betriebene Zwischenabtrennung  
10 des bei der koppelproduktfreien Propylenoxidsynthese entstehenden Propylenoxids unter Verwendung einer Trennwandkolonne.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Reindestillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, umfassend wenigstens einen Reaktor zur Herstellung  
15 des Oxirans und wenigstens eine Trennwandkolonne zur Reindestillation des Oxirans.

20 Eine bevorzugte Ausführung einer Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Reindestillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans ist dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zur Herstellung des Oxirans wenigstens einen isothermen und einen adiabatischen Reaktor für die  
25 Durchführung der Stufen (i) und (iii) sowie eine Abtrennapparatur für die Stufe (ii) und eine Trennwandkolonne zur Reindestillation des Oxirans umfasst.

Die Trennwandkolonne kann dabei aus mindestens zwei thermisch gekoppelten Kolonnen bestehen.

30

Die Erfindung soll nun durch folgendes Beispiel erläutert werden.

**Beispiel**

Nach dem in der WO 00/07965 beschriebenen mehrstufigen Verfahren wurde ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid Propylenoxid hergestellt. Das  
5 erhaltene Rohpropylenoxid hatte etwa folgende Zusammensetzung:

- ca. 0,2 Gew.-% leichtsiedende Komponenten, umfassend die Schlüsselkomponenten Methylformiat und Acetaldehyd,
- ca. 99,0 Gew.-% Propylenoxid,
- 10 ca. 0,8 Gew.-% hochsiedende Komponenten, umfassend die Schlüsselkomponenten Methanol, Wasser und 1,2-Propylenglykol.

Ziel der Destillation war es, durch Reindestillation ein Propylenoxid der Reinheit von mindestens 99,99 % zu erhalten, d. h. mit einem Summenanteil an Schlüssel-  
15 komponenten von unter 0,01 Gew.-%. Dazu wurde das Gemisch mit Hilfe einer Trennwandkolonne mit 45 bis 100 theoretischen Böden bei einem Kopfdruck von 3 bar und einer Temperatur von 62 °C destilliert. Die Heizleistung der Sumpfverdampfer der Trennwandkolonne wurde so eingestellt, dass eine Summe der Konzentrationen dieser Komponenten im Seitenabzug resultierte, die kleiner als 0,01 Gew.-%  
20 war.

Der benötigte Energieinhalt der Destillation, der aus der Verdampferleistung und der pro Stunde durch die Kolonne durchgesetzten Stoffmenge berechnet wurde, wurde als Maß für die Effektivität der Trennung eingesetzt. Als Kolonnenverschaltungen  
25 wurden die in der Tabelle aufgeführten Anordnungen gewählt:

Kolonnenverschaltung	Energiebedarf/(kg Propylenoxid /h)	Energieeinsparung
	[kW/(kg Propylenoxid/h)]	[%]
30 Konventionelle Kolonne mit Seitenabzug	1,95	-

Reihenschaltung zweier konventioneller Kolonnen	1,74	10,8
Trennwandkolonne	1,45	25,6

5

Es wird deutlich, dass die Trennwandverschaltung energetisch einen erheblichen Vorteil gegenüber den beiden konventionellen Destillationsanordnungen besaß. Zudem war die thermische Belastung des hochreaktiven und thermisch labilen Produkts geringer, da zur Trennung im Vergleich zu der konventionellen Kolonne mit Seitenabzug wesentlich geringere Rücklaufverhältnisse notwendig waren. Daher kam es zu einer geringeren Verweilzeit des Produkts in der Kolonne samt Verdampfer. Gegenüber der Reihenschaltung wurde das Produkt nur einmal in einem Verdampfer thermisch beansprucht.

10

## Bezugszeichenliste für Figuren 1, 2, 3 und 4:

- |    |    |   |
|----|----|---|
|    | 1  | gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwand-  |
|    |    | kolonne   |
| 5  | 2  | Verstärkungsteil des Zulaufteils  |
|    | 3  | Abtriebsteil des Entnahmeteils  |
|    | 4  | Abtriebsteil des Zulaufteils  |
|    | 5  | Verstärkungsteil des Entnahmeteils  |
|    | 6  | gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils   |
| 10 | 7  | Trennwand   |
|    | 8  | Bereich der thermischen Kopplung  |
|    | Z  | Zulauf  |
|    | L  | Leichtsieder  |
| 15 | M  | Seitenabzug für Mittelsieder  |
|    | M1 | Seitenabzugsstelle für niedriger siedendes Oxiran   |
|    | M2 | Seitenabzugsstelle für höher siedendes Oxiran   |
|    | S  | Hochsieder  |
|    | K  | Kondensator   |
| 20 | V  | Verdampfer  |
|    | d  | Dampf   |
|    | f  | Flüssigkeit   |
| 25 |    | Waagrechte und diagonale oder diagonal angedeutete Linien in den Kolonnen<br>symbolisieren Packungen mit Füllkörpern oder geordnete Packungen, die in der<br>Kolonne vorhanden sein können. |



### Patentansprüche

1. Kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohoxiran in einer Trennwandkolonne in eine Leicht-, Mittel- und Hochsiedersfraktion aufgetrennt und als Mittelsieder am Seitenabzug entnommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne in Form thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne 30 bis 120 theoretische Trennstufen besitzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation bei einem Druck von 1 bis 10 bar und einer Temperatur von 35 bis 110 °C durchgeführt wird, wobei der Druck am Kopf der Kolonne und die Temperatur am Seitenabzug gemessen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Oxiran keine Verunreinigung in einer Konzentration von über 0,1 Gew.-% vorliegt oder die Summe aller Verunreinigungen nicht größer als 0,1 Gew.-% ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxiran hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend wenigstens die Stufen (i) bis (iii):
  - (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,

- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

5

- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor, in Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor und in Stufe (ii) eine Abtrennapparatur verwendet wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid und als organische Verbindung Propylen eingesetzt werden und die Umsetzung an einem heterogenen Katalysator unter Bildung von Propylenoxid als Oxiran abläuft.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als heterogener Katalysator der Zeolith TS-1 eingesetzt wird.
- 20 10. Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Reindestillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen isothermen und einen adiabatischen Reaktor sowie eine Abtrennapparatur zur Herstellung des Oxirans wie in Anspruch 7 definiert und eine Trennwandkolonne zur Reindestillation des Oxirans umfasst.

FIG.1

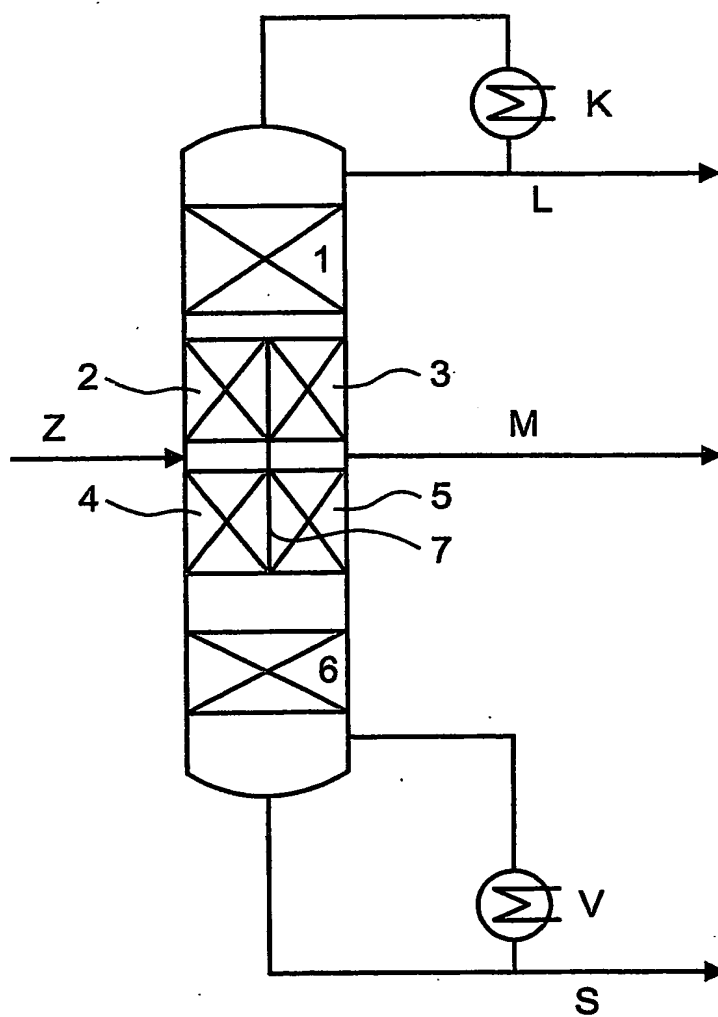


FIG.2

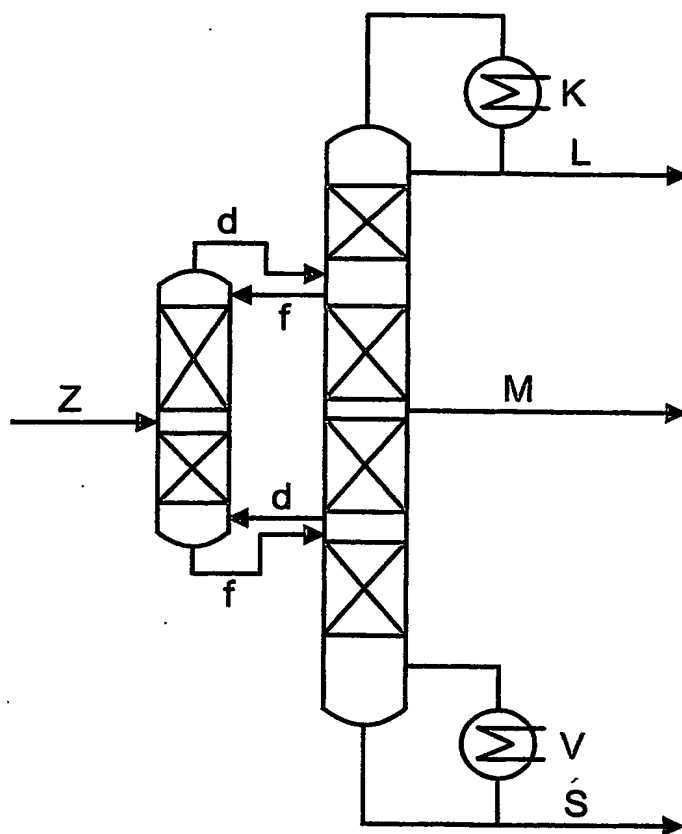


FIG.3

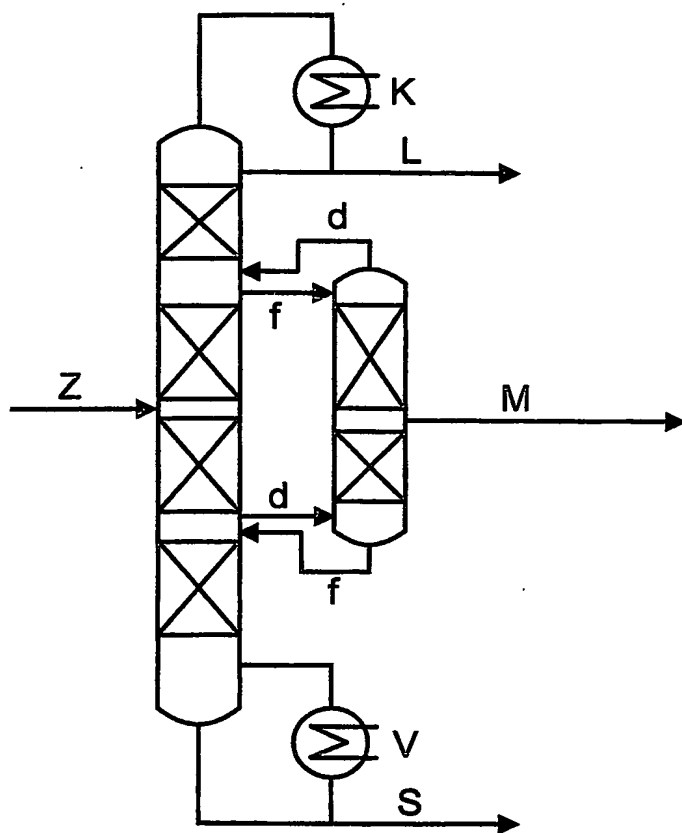
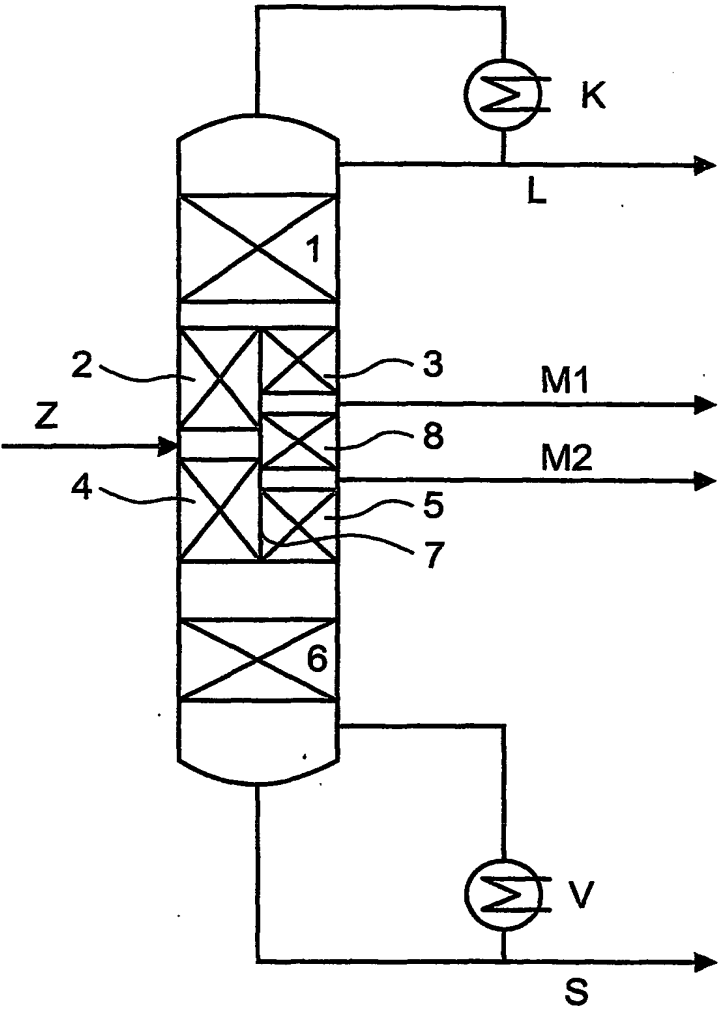


FIG.4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01D3/32 B01D3/14 C07C7/04 C07B41/00 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C07C C07B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17 February 2000 (2000-02-17) cited in the application claims 1,8,11; figure 1	1-10
Y	EP 0 122 367 A (BASF AG) 24 October 1984 (1984-10-24) cited in the application page 2 -page 5; claims; figures	1-10
Y	EP 1 151 781 A (BASF AG) 7 November 2001 (2001-11-07) page 2; figures	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2003

Date of mailing of the international search report

27/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtinger, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08043

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 02 40434 A (BASF AG ;BOHNER GERD (DE);            KAIBEL GERD (DE); KINDLER KLAUS (DE); P)            23 May 2002 (2002-05-23)            page 3 -page 6; figure 1            -----</p>	1-10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08043

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0007965	A	17-02-2000	DE 19835907 A1 AU 5619999 A CA 2339710 A1 CN 1322186 T WO 0007965 A1 EP 1102733 A1 JP 2002522402 T US 6479680 B1 ZA 200101003 A	17-02-2000 28-02-2000 17-02-2000 14-11-2001 17-02-2000 30-05-2001 23-07-2002 12-11-2002 06-02-2002
EP 0122367	A	24-10-1984	DE 3302525 A1 EP 0122367 A2 JP 59142801 A	26-07-1984 24-10-1984 16-08-1984
EP 1151781	A	07-11-2001	DE 10021624 A1 EP 1151781 A2 US 2001052453 A1	08-11-2001 07-11-2001 20-12-2001
WO 0240434	A	23-05-2002	DE 10056841 A1 AU 1703502 A BR 0115431 A CA 2428845 A1 CZ 20031358 A3 WO 0240434 A1 EP 1339658 A1 HU 0301850 A2	23-05-2002 27-05-2002 07-10-2003 23-05-2002 13-08-2003 23-05-2002 03-09-2003 28-08-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08043

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B01D3/32 B01D3/14 C07C7/04 C07B41/00 C07D301/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01D C07C C07B C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17. Februar 2000 (2000-02-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,8,11; Abbildung 1	1-10
Y	EP 0 122 367 A (BASF AG) 24. Oktober 1984 (1984-10-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 -Seite 5; Ansprüche; Abbildungen	1-10
Y	EP 1 151 781 A (BASF AG) 7. November 2001 (2001-11-07) Seite 2; Abbildungen	1-10
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 5. November 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 27/11/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Härtinger, S

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08043

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 02 40434 A (BASF AG ; BOHNER GERD (DE);  KAIBEL GERD (DE); KINDLER KLAUS (DE); P)  23. Mai 2002 (2002-05-23)  Seite 3 -Seite 6; Abbildung 1  -----</p>	1-10

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0007965 A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
		AU 5619999 A	28-02-2000
		CA 2339710 A1	17-02-2000
		CN 1322186 T	14-11-2001
		WO 0007965 A1	17-02-2000
		EP 1102733 A1	30-05-2001
		JP 2002522402 T	23-07-2002
		US 6479680 B1	12-11-2002
		ZA 200101003 A	06-02-2002
EP 0122367 A	24-10-1984	DE 3302525 A1	26-07-1984
		EP 0122367 A2	24-10-1984
		JP 59142801 A	16-08-1984
EP 1151781 A	07-11-2001	DE 10021624 A1	08-11-2001
		EP 1151781 A2	07-11-2001
		US 2001052453 A1	20-12-2001
WO 0240434 A	23-05-2002	DE 10056841 A1	23-05-2002
		AU 1703502 A	27-05-2002
		BR 0115431 A	07-10-2003
		CA 2428845 A1	23-05-2002
		CZ 20031358 A3	13-08-2003
		WO 0240434 A1	23-05-2002
		EP 1339658 A1	03-09-2003
		HU 0301850 A2	28-08-2003